

doi: 10.3969/j.issn.1673-2006.2017.12.030

甘蔗渣纤维素的制备及其对氧化淀粉薄膜性能的影响

董增, 廖云芳, 曹稳根, 陈军, 张兴桃, 高贵珍

宿州学院生物与食品工程学院 宿州 234000

摘要: 以甘蔗渣为原料, 利用高压均质技术制备甘蔗渣纤维素。利用玉米氧化淀粉为主要原料, 以甘蔗渣纤维素为分散相即增强剂、甘油为增塑剂, 采用流延法成膜制备氧化淀粉/甘蔗渣纤维复合膜, 并对薄膜性能进行研究。结果表明: 添加甘蔗渣纤维素可以有效地提高氧化淀粉薄膜的力学性能和降解时间, 膜的透光性和断裂伸长率降低, 添加4%甘蔗渣纤维素, 玉米氧化淀粉薄膜拉伸强度为39.53 Mpa。

关键词: 甘蔗渣纤维素; 氧化淀粉; 复合膜; 薄膜性能

中图分类号: TS721 文献标识码: A 文章编号: 1673-2006(2017)12-0109-04

甘蔗(*Saccharum officinarum*)是重要的糖类经济作物之一, 制糖后生成甘蔗渣, 甘蔗渣富含粗纤维, 通常供糖厂本身作为燃料烧掉或废弃, 造成资源的浪费^[1]。随着人们对环境污染的高度关注, 如何充分地利用食品加工废弃物成为研究的热点。甘蔗渣可以作为真菌栽培的有机质, 也可以作为饲料、生产酒精的原料或者燃料等, 由于技术手段的落后, 甘蔗渣的利用率低^[2]。但是, 以处理后的甘蔗渣作为高聚物的填料用于制备木塑复合材料, 是当代甘蔗渣高值化利用途径之一^[3]。

淀粉具有可完全降解、来源广泛、价格低廉、生物相容性好等优点, 广泛应用于可再生薄膜的制备, 但普通淀粉又存在耐水性差、脆性大等缺点, 而通过改性后可调控淀粉基大分子的物理化学性质, 从而改善薄膜的性能^[4]。淀粉经氧化后, 具有糊化温度低、粘度低、透明度高、稳定性好等优点, 制成的薄膜强韧、清晰、连续^[5]。但氧化淀粉薄膜在实际应用中仍然存在许多局限性, 例如其力学和阻隔性能不好等, 需要加入强化剂。

为此, 本文以玉米氧化淀粉为原料, 以甘蔗渣纤维素为增强剂, 甘油为增塑剂, 研究增强剂和增塑剂添加量对氧化淀粉薄膜性能的影响, 为淀粉基可降解薄膜和甘蔗渣的开发利用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

市售甘蔗榨汁后, 100℃烘干至水分低于5%,

粉碎后过80目筛; 玉米淀粉, 购自上海国药有限公司; 亚氯酸钠为分析纯, 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 氢氧化钠、次氯酸钠、冰醋酸、亚硫酸氢钠等均为分析纯, 购自上海展云化工有限公司。

新型密封式粉碎机(XL-04B型, 广州旭众食品机械有限公司); 高压均质机(苏州微流纳米生物技术有限公司); 离心冷冻干燥机(CVC FD8-6型, 美国SIM公司); 高剪切分散乳化机(FM200型, 上海市弗鲁克有限公司); 质构仪(TMS-Pro型, 美国FTC公司); 可见光光度计(722型, 上海元析仪器有限公司); 电子显微镜(SU1510型, 日本日立有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 甘蔗渣纤维素的制备

称取10g甘蔗渣粉末于250mL烧杯中, 加入150mL 4%(w/v) NaOH溶液, 在80℃下搅拌2h水解, 抽滤, 去离子水反复清洗残渣, 直至滤液呈中性。取10g残渣置于500mL三角锥形瓶中, 依次加入320mL去离子水、3g亚氯酸钠和20滴冰醋酸, 在70℃~80℃下加热1h, 并不断摇晃锥形瓶使样品充分均匀反应, 抽滤, 洗涤, 直至滤液呈中性, 除去样品中残存的木质素。将漂白处理后的样品配制成0.5%(w/v)的纤维素浆液, 在室温下用高压均质机对纤维素浆液进行高压均质处理, 先在20Mpa的压力下均质1次, 然后再在40Mpa的压力下连续均质5min, 最后将均质样品预冻后干燥, 既得甘蔗渣纤维素, 用密封袋收集, 密封保存备用^[6]。

收稿日期: 2017-08-28

基金项目: 宿州区域发展协同创新中心全国开放课题(2014SZXTKF18); 宿州学院校级科研平台药物生物技术研究开放课题(2014YKF34)。

作者简介: 董增(1986—), 山东菏泽人, 硕士, 助教, 研究方向: 生物资源综合利用。

1.2.2 氧化淀粉的制备

称取 180 g 玉米淀粉(以干基计算)于 500 mL 烧杯中,加入 250 mL 蒸馏水调成 40% 的淀粉乳,用 5% (w/v) NaOH 调节 pH 至 9.0,放置于 45℃ 恒温水浴锅中,搅拌碱化 45 min,再加入 140 g 次氯酸钠,恒温反应 8 h。最后加入 4 g 亚硫酸氢钠,用 5% 的 HCl 中和 pH 至 6.5 ~ 7.0,水洗干燥,制得氧化淀粉^[7]。

1.2.3 氧化淀粉/纤维素复合薄膜的制备

称取不同质量甘蔗渣纤维素于 250 mL 三角锥形瓶,加入 130 mL 去离子水,磁力搅拌器搅拌 40 min,加入 10 g 玉米氧化淀粉,调成不同浓度的纤维/淀粉乳,在 90℃ 下搅拌糊化 1 h,加入适量甘油继续搅拌反应 1 h,匀浆、脱泡,取 25 mL 成膜液于塑料板(12cm × 12cm)上流延成膜,在 40℃ 下干燥 24 h,揭膜,置于放有饱和溴化钠溶液的干燥器内恒湿后备用。

1.3 测定指标

1.3.1 抗拉强度及断裂伸长率的测定

拉伸强度和断裂伸长率是判断薄膜力学性能的重要指标,本文采用质构仪进行测定。首先将膜置于放有饱和溴化钾的干燥器中平衡 48 h,待测,然后将薄膜裁剪成 8 cm × 3 cm(长 × 宽)的条状,在初始夹距、探头移动速度分别为 50 mm、6 mm/s 下进行

测定^[8]。

1.3.2 透光率的测定

将薄膜裁剪成适当大小固定于比色皿内壁,以空气作为空白对照,利用可见分光光度计,于 600 nm 下对薄膜的透光率进行测定^[9],每组样品测定 3 次,然后取平均值。

1.3.3 薄膜的降解性试验

将薄膜裁剪成 5 cm × 5 cm 的正方形,置于磁力搅拌器中,在 80℃ 下搅拌^[10],待膜全部溶解时,记录所需时间。每组样品测定 3 次,取平均值。

1.3.4 扫描电镜分析

利用 SU1510 SEM 电子显微镜观察甘蔗渣纤维素的纤维结构。

1.4 数据分析

使用 Origin8.5 进行数据的分析和图形的处理。

2 结果与分析

2.1 甘蔗渣纤维素的纤维结构观察

甘蔗渣纤维素微观结构观察见图 1。甘蔗渣经高压均质处理后,彻底地破坏了其细胞结构,从而使纤维可以成功地从甘蔗渣的细胞壁中释放出来,而且,高压均质处理能够让单根纤维从纤维素中分离出来,从而使它们的直径可以相应减小,由于氢键的作用,纤维素相互交联在一起。

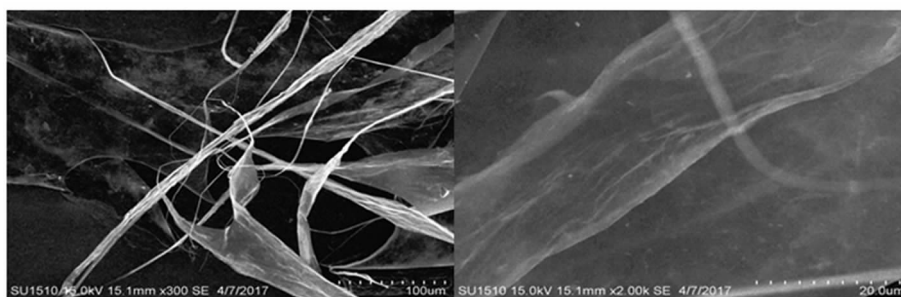


图 1 甘蔗渣纤维素微观结构观察

2.2 甘蔗渣纤维素对薄膜拉伸强度的影响

纤维素对薄膜拉伸强度的影响见图 2。随着甘

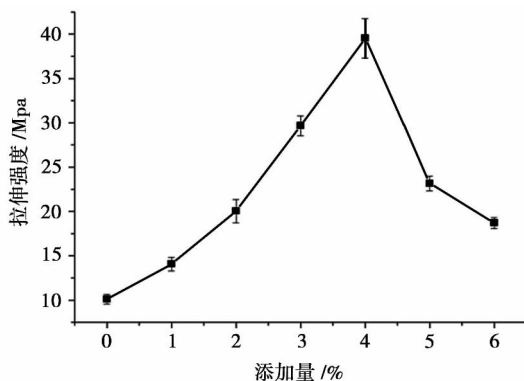


图 2 纤维素添加量对薄膜拉伸强度的影响

蔗渣纤维素添加量的增加,膜的拉伸强度不断增强,当甘蔗渣纤维素含量为 4% 时,薄膜的拉伸强度达到 39.53 Mpa。但当纤维添加量超过 4% 时,薄膜拉伸强度随着纤维含量的增加反而下降。这是因为纤维的强度很高,当其添加量低于 4% 时,可通过静电作用和氢键作用使高强度的纤维与玉米氧化淀粉之间形成增强的网络结构^[11],它在外力的作用下能起到一定的承载作用,并使淀粉分子链之间不易发生滑动,从而提高淀粉薄膜的拉伸强度;但当甘蔗渣纤维素含量超过 4% 时,纤维在淀粉薄膜中含量较高,在基体玉米氧化淀粉中分散不好,发生团聚现象,从而降低甘蔗渣纤维素的分散性,在外力作用下纤维的团聚区域应力集中过度,大大超过应力的平

均值,导致玉米氧化淀粉薄膜的拉伸强度降低。

2.3 甘蔗渣纤维素对薄膜断裂伸长率的影响

甘蔗渣纤维素添加量对薄膜断裂伸长率的影响见图3。当纤维含量小于4%时,玉米氧化淀粉薄膜的断裂伸长率随纤维添加量的增加而降低;当甘蔗渣纤维素含量为4%时,薄膜的断裂伸长率达到最小值17.63%;但当纤维添加量超过4%时,淀粉薄膜的断裂伸长率不断上升。这是因为纤维含量低于4%时,纤维能起到增强剂的作用,与淀粉在氢键作用下形成均一结构,薄膜的硬度和脆度也都随之提高,在外力作用下拉伸长度会减小^[12],导致薄膜的断裂伸长率不断下降;当纤维含量超过4%时,纤维素的团聚作用降低了玉米氧化淀粉薄膜的拉伸强度,提高了薄膜的断裂伸长率。

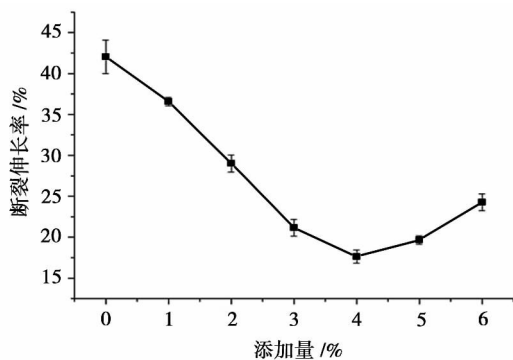


图3 纤维素添加量对薄膜断裂伸长率的影响

2.4 甘蔗渣纤维素对薄膜透光率的影响

纤维素添加量对薄膜透光率的影响见图4,可以看出纯玉米氧化淀粉薄膜的透光性最好,透明度最高。随着甘蔗渣纤维素的加入,薄膜透光率不断下降。这可能是因为甘蔗渣纤维素分散在淀粉薄膜中降低了薄膜的透明度,因此氧化淀粉薄膜的透光性随着甘蔗渣纤维素的增加而不断下降。

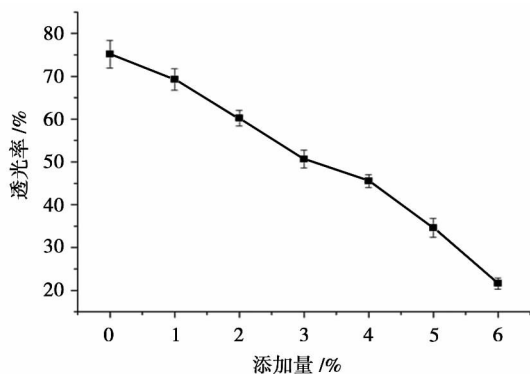


图4 纤维素添加量对薄膜透光率的影响

2.5 甘蔗渣纤维素对薄膜降解时间的影响

未添加甘蔗渣纤维素的氧化淀粉薄膜遇到水之后降解时间最短,当甘蔗渣纤维素含量小于4%时,氧化淀粉薄膜降解时间随着甘蔗渣纤维素添加量的

增加而不断增加;纤维素添加量为4%时薄膜降解时间最长;当添加量超过4%时,淀粉薄膜的降解时间相应地又有所降低。这是因为在氢键的作用下甘蔗渣纤维素与玉米氧化淀粉增强了聚合物的内聚力,膜在水中的灵敏度减小,在水中的溶解时间会延长;但添加量超过4%,由于纤维的团聚作用,减小了其在薄膜中的扩散效果,且纤维表面大量羟基赋予了其亲水性,使得薄膜水溶时间呈现稍微下降的趋势。

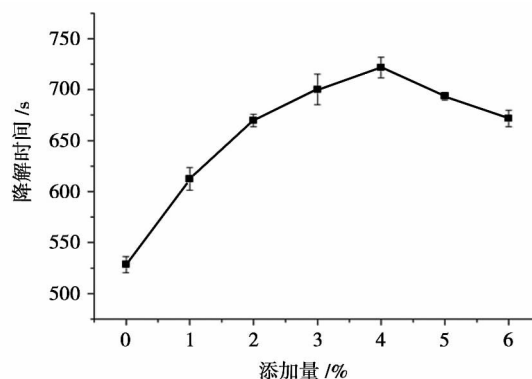


图5 纤维素添加量对薄膜降解时间的影响

3 讨论

以甘蔗渣制备甘蔗渣纤维素,利用次氯酸钠氧化玉米淀粉制备玉米氧化淀粉,采用流延法制备甘蔗渣纤维/玉米氧化淀粉复合膜,研究了纤维素添加量对复合膜机械性能、透光率和降解时间的影响。

结果表明,通过改变甘蔗渣纤维素的添加量可以改变复合膜的机械性能、透光率和降解时间。当纤维素含量小于4%时,薄膜的拉伸强度和降解时间随着纤维素含量的增加而不断增强,而断裂伸长率和透光率不断下降;甘蔗渣纤维素含量为4%时,薄膜的拉伸强度和降解时间都达到最大,断裂伸长率最低;当纤维添加量超过4%时,薄膜拉伸强度和降解时间随着纤维含量的增加反而下降,断裂伸长率和透光率不断增加。适当的添加甘蔗渣纤维素可以改善玉米氧化淀粉膜的综合性能。

参考文献:

- [1] 聂艳丽,刘永国,李娅,等.甘蔗渣资源利用现状及开发前景[J].林业经济,2007(5):61-63
- [2] 王允圃,李积华,刘玉环,等.利用甘蔗渣和亚硫酸法糖厂滤泥栽培双孢蘑菇[J].中国农学通报,2010,26(16):370-375
- [3] 陈星,朱德钦,生瑜.聚合物/甘蔗渣复合材料研究进展[J].纤维素科学与技术,2014,22(3):71-78
- [4] 敬翔,谭颖,徐昆,等.氧化淀粉/卡拉胶复合膜制备与性能研究[J].化工新型材料,2016,44(1):77-79

- [5]高凌云,张本山.木薯氧化淀粉-壳聚糖复合膜的成膜特性研究[J].食品工业科技,2010,31(10):322-324
- [6]Mehran B,Mehdi J,Yahya H,et al. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofiber[J]. Carbohydrate Polymers,2015,132:1-8
- [7]李平,葛雪松,姜义军,等.马铃薯氧化淀粉的制备及其成膜性研究[J].粮食与油脂,2016,29(8):42-46
- [8]王咚,黄颖为.还原氧化石墨烯/纤维素复合薄膜的制备及性能[J].化工进展,2017,35(6):1838-1842
- [9]Li XJ,Qiu C, Ji N, et al. Mechanical barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch

- film [J]. Carbohydrate Polymers,2015,121:155-162
- [10]刘鹏飞,董海州,侯汉学,等.普鲁兰多糖对挤压流延法制备淀粉膜性能的影响[J].食品与发酵工业,2011,37(2):37-40
- [11]刘潇,董海洲,侯汉学.花生壳纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响[J].中国粮油学报,2015,30(1):112-116
- [12]李熠,唐亚丽,卢立新.纳米纤维素纤维的制备及其对马铃薯淀粉薄膜性能的影响[J].江苏农业科学,2017,45(2):178-181

(责任编辑:刘小阳)

(上接第96页)

参考文献:

- [1]徐松浦.反垃圾邮件中贝叶斯方法的应用研究[D].成都:成都理工大学信息科学与技术学院,2005:5-8
- [2]靳小波.基于机器学习算法的文本分类系统[D].西安:西北工业大学计算机学院,2005:12-13
- [3]张乐.机器学习方法在基于内容的垃圾邮件过滤中的研究[D].沈阳:东北大学计算机科学与工程学院,2004:10-14
- [4]R Adwait. Maximum entropy models for natural language ambiguity resolution [D]. Pennsylvania: University of Pennsylvania Computer Science College,1998:15-20
- [5]R Adwait. A maximum entropy model for Part-of-Speech

tagging [C]// Proceedings of the Empirical Methods in Natural Language Processing Conference. Philadelphia, USA, 1996:31-33

- [6]Adam L Berger, Stephen A Della Pietra, Vincent J Della Pietra. A maximum entropy approach to natural language processing [J]. Computational Linguistics,1996,22(1):38-73
- [7]陈文庆.基于最大熵模型邮件过滤系统的研究与实现[D].广州:华南理工大学电子信息学院,2004:35-42
- [8]M Sven, N Hermann, Z Jrg. Smoothing methods in maximum entropy language modeling [C]//IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing. Phoenix, AR,1999:60-71

(责任编辑:刘小阳)

(上接第104页)

- [10]Wang L, A multi-scale approach for delineating individual tree crowns with very high resolution imagery [J]. Photogrammetric Engineering and Remote Sensing,2010,76(4):371-378
- [11]Yang J, He Y, Caspersen J. A multi-band watershed segmentation method for individual tree crown delineation from high resolution multispectral aerial image [C]//IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium,

2014:1588-1591

- [12]刘毅,贾旭芬,田子键.一种基于同态滤波原理的井下光照不均图像处理方法[J].工矿自动化,2013,39(1):9-12
- [13]Gougeon F A. A crown-following approach to the automatic delineation of individual tree crowns in high spatial resolution aerial images [J]. Canadian Journal of Remote Sensing,1995,21(3):274-284

(责任编辑:刘小阳)

(上接第108页)

- [8]Noor NM, Sheikh K, Somavarapu S, et al. Preparation and Characterization of Dutasteride-loaded Nanostructured Lipid Carriers coated with Stearic Acid-Chitosan Oligomer for Topical Delivery [J]. Eur J Pharm Biopharm,2017,12:45-54
- [9]Zheng C, Ma C, Bai E, et al. Transferrin and cell-penetrating peptide dual-functioned liposome for targeted drug delivery to glioma [J]. Int J Clin Exp Med,2015,8(2):1658-1668

- [10]Barrefelt Å, Zhao Y, Larsson MK, et al. Fluorescence labeled microbubbles for multimodal imaging [J]. Biochem Biophys Res Commun,2015,28(3):737-742
- [11]Vemula V, Ni Z, Fedorova M. Fluorescence labeling of carbonylated lipids and proteins in cells using coumarin-hydrazide [J]. Redox Biol,2015,23(5):195-204

(责任编辑:汪材印)